

spinel may be first coated with an alkali metal hydroxide, preferably lithium, sodium or potassium hydroxide and then heated in an atmosphere preferably containing carbon dioxide. Such treatment of lithium manganese oxide spinel improves the performance of the spinel when employed as an electrode in rechargeable cells such as lithium-ion cells. Alternatively, the spinel may be first treated in an aqueous solution of a soluble metal salt of a carboxylic acid prior to treatment with heated carbon dioxide or inert gas. In such latter case the spinel may optionally also be treated with an alkali metal hydroxide prior to treatment with carbon dioxide or inert gas.



1 of 1

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl⁶

H01M 4/50
C01G 45/02

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97197049.1

[43]公开日 1999年9月1日

[11]公开号 CN 1227672A

[22]申请日 97.7.8 [21]申请号 97197049.1

[30]优先权

[32]96.7.12 [33]US [31]08/679,497

[32]96.11.26 [33]US [31]08/757,055

[86]国际申请 PCT/US97/11816 97.7.8

[87]国际公布 WO98/02930 英 98.1.22

[85]进入国家阶段日期 99.2.4

[71]申请人 杜拉塞尔公司

地址 美国康涅狄格州

[72]发明人 E·I·王

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书2页 说明书17页 附图页数0页

[54]发明名称：处理锂锰氧化物尖晶石的方法

[57]摘要

本发明公开了一种处理具有尖晶石结构的锂锰氧化物的方法。该方法包括在不与该尖晶石反应的惰性气体，如氩、氮、氮气或者二氧化碳的气氛中加热锂锰氧化物尖晶石。任选地是该尖晶石先与碱金属氢氧化物，优选与氢氧化锂、氢氧化钠或者氢氧化钾反应，再在含有二氧化碳的气体中加热。这样处理的锂锰氧化物尖晶石提高了尖晶石在用作再充式电池，如锂离子电池的电极时的性能。任选地是该尖晶石可以在用热二氧化碳或者惰性气体处理之前先在可溶性的金属羧酸盐的水溶液中处理。对于后一种情况，该尖晶石也可以任选地在用二氧化碳或者惰性气体处理之前用碱金属氢氧化物处理。

ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种处理具有尖晶石结构的、其化学通式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+d}$ ，其中 $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < d < 0.4$ ，的锂锰氧化物颗粒的方法，包括下面的步骤：

(a) 采用至少一种水溶性的金属醋酸盐处理所说的锂锰氧化物颗粒，在该颗粒的表面上形成所说金属盐涂层，和

(b) 在含有二氧化碳气体的气氛中加热所说的处理过的锂锰氧化物颗粒。

2. 权利要求 1 的方法，其中水溶性金属盐包括水溶性的过渡金属羧酸盐。

3. 权利要求 1 的方法，其中在步骤 (b) 中采用二氧化碳加热是在 $200 \sim 700^\circ\text{C}$ 的温度下完成的。

4. 权利要求 3 的方法，其中在步骤 (b) 中加热进行约 1 到 20 个小时。

5. 权利要求 1 的方法，其中处理所说锂锰氧化物颗粒的步骤 (a) 包括将所说的锂锰氧化物尖晶石颗粒浸渍在含有至少一种金属羧酸盐的水溶液中，形成一种混合物，并加热该混合物，从其中蒸发水分，剩下被该金属盐涂敷的、具有尖晶石结构的颗粒锂锰氧化物。

6. 权利要求 1 的方法，其中所说的金属盐包括水溶性的金属羧酸盐，它选自醋酸、苯甲酸、乳酸、草酸和甲酸的水溶性过渡金属盐和它们的混合物。

7. 权利要求 1 的方法，其中所说的金属盐选自醋酸的锰、镍、钴、铁、锌、银和铜盐和它们的混合物。

8. 权利要求 1 的方法，其中所说的金属盐选自苯甲酸的锰、钴、镍、锌和银盐和它们的混合物。

9. 权利要求 1 的方法，其中所说的金属盐选自乳酸的锰、铁、镍、锌和铜盐和它们的混合物。

10. 权利要求 1 的方法，其中所说的金属盐选自草酸的锰、镍、钴

和铁盐和它们的混合物。

11. 权利要求 1 的方法，其中所说的金属盐选自甲酸的铜、铁、钴、镍、锰、锌和铅盐和它们的混合物。

12. 权利要求 1 的方法，还包括在采用二氧化碳处理之前，采用碱金属氢氧化物处理所说的锂锰氧化物颗粒的步骤。

13. 权利要求 12 的方法，其中在步骤 (a) 中所说的金属盐包括水溶性的过渡金属羧酸盐。

14. 权利要求 12 的方法，其中碱金属氢氧化物包括氢氧化锂。

15. 权利要求 14 的方法，其中金属盐包括醋酸钴。

16. 权利要求 1 的方法，其中含有二氧化碳的气体包括二氧化碳和空气。

17. 一种带有负极和正极的锂离子再充式电池，其中锂离子 (Li⁺) 在电池充电过程中从正极转移到负极，在电池放电过程中从负极转移到正极，其改进包括：该电池的正极含有通过权利要求 1 的方法处理的具有尖晶石结构的锂锰氧化物。

18. 一种处理具有尖晶石结构的、其化学通式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+d}$ ，其中 $0.9 < x < 1.2$ ， $0 < d < 0.4$ ，的锂锰氧化物颗粒的方法，包括下面的步骤：

(a) 采用至少一种水溶性的金属羧酸盐处理所说的锂锰氧化物颗粒，在该颗粒表面上形成所说金属盐涂层，和

(b) 在含有选自氩、氮和氦气的惰性气体的气氛中加热所说的处理过的锂锰氧化物颗粒。

19. 权利要求 18 的方法，其中水溶性金属盐包括水溶性的过渡金属羧酸盐。

20. 权利要求 18 的方法，其中在步骤 (b) 中采用二氧化碳加热是在 200 ~ 700 °C 的温度下完成的。

说 明 书

处理锂锰氧化物尖晶石的方法

本发明涉及一种处理具有尖晶石结构的锂锰氧化物化合物的方法和其在再充式电池中的用途。

现有技术公开了用于二次（再充式）电池的、具有尖晶石晶体结构的锂锰氧化物（ $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ）的制备方法。在一个现有技术的方法中， $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 尖晶石粉末是通过在温度约为800 ~ 900 °C的空气中加热碳酸锂和氧化锰粉末的混合物来制备的。（D.G.Wickham & W.J.Croft, 《物理化学杂志》，固体，Vol.7,p.351(1958)）。在另一个方法（US5135732）中，锂的氢氧化物和氨水与醋酸锰在溶胶-凝胶胶态悬浮物中反应，生成锂锰氧化物尖晶石化合物。在另一个方法中，碳酸锂与醋酸锰反应生成锂锰氧化物尖晶石沉淀，将其干燥生成尖晶石产物（U.K.专利申请 GB2276155）。但是，当用在再充式电池中时，这类通过现有技术制备的锂锰氧化物尖晶石产物在电池循环过程中容量上会有损失。当这类尖晶石产品在充电/放电循环之间贮存在高温下时，也会损耗其容量。

现有技术还公开了各种方法处理锂锰氧化物尖晶石，来改进其在再充式电池中的性能。例如，在欧洲专利申请 93114490.1 中公开了一种处理锂锰氧化物尖晶石的方法。该方法包括在高温空气中加热锂锰氧化物尖晶石粉末和氢氧化锂粉末，来改进其充电/放电特性。在US5449577中记载了一种通过在含有例如 NH_3 、 H_2 和 CO 的还原性气体混合物中加热该尖晶石来处理锂锰氧化物尖晶石的方法。使用这类气体由于其毒性或者可燃性出现操作困难的问题。如果不小心地控制反应，这类气体与尖晶石反应并可能会污染尖晶石。

下面，根据本发明已经发现了改进的方法来处理锂锰氧化物尖晶石，所说的尖晶石可以以任何常规方法，例如通过任何上面参考的现有技术方法或者类似方法合成。在用本发明方法处理之前，锂锰氧化物尖

晶石的特征在于化学式为 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4+d}$ ($0.9 < x < 1.2$, $0 < d < 0.4$)。 (本文所说的“尖晶石”可以解释为是指具有上述通式的氧化锂尖晶石, 除非有其它说明)。

本发明的一个方面是锂锰氧化物尖晶石粉末, 优选平均粒度为约 5 和 100 微米的, 可以采用惰性非活性气体处理, 该气体在处理过程中保持化学性质不改变。非活性气体可以是常压的、高压的或者低于大气压的。这类气体选自氩、氮、氮气和二氧化碳是有利的。已经发现该尖晶石用高温的这类气体处理来改进尖晶石在用作再充式电池, 如锂离子电池中时的性能是有利的。

有利地是可以将锂锰氧化物尖晶石在有利地是在约 200 ~ 700 °C, 优选 200 ~ 500 °C 高温下的氮气或者二氧化碳的惰性非活性气体环境中处理大约 1 到 20 个小时, 优选约 2 到 15 个小时。 (氮气和二氧化碳在所说高温下的尖晶石处理过程中保持化学性质不变)。已经明确这样处理尖晶石粉末降低了锰在尖晶石中的化合价并提高了尖晶石在用于再充式电池, 例如锂离子电池中的比容。另外, 采用二氧化碳处理尖晶石粉末会提高尖晶石在用于再充式电池, 如锂离子电池中时的耐贮性。(在本文中所说的“耐贮性”是指尖晶石在充电/放电循环之间的贮存过程中的容量损失)。

已经确定提高尖晶石在再充式电池中的比容和性能也可以认为是通过在温度约 200 ~ 700 °C 的氮或者氩的惰性非活性气体中处理 1 ~ 20 个小时来进行。提高尖晶石在再充式电池中的比容和性能也可以认为是通过在非活性气体, 甚至在真空或者接近真空的条件下将尖晶石在约 200 ~ 700 °C 的温度下将尖晶石加热 1 ~ 20 个小时来进行的。

本发明的另一方面是锂锰氧化物尖晶石粉末, 优选平均粒度为约 5 和 100 微米的, 可以先浸渍在常温下的氢氧化锂溶液中, 并将该混合物搅拌足够的时间, 使尖晶石粉末被氢氧化物饱和。加热该溶液以蒸发基本上所有包含在其中的水分, 剩下被氢氧化锂涂敷的颗粒, 其可能含有一些残留的水分。接着将该氢氧化锂涂敷的尖晶石暴露在温度约 200 ~ 700 °C, 优选 200 ~ 500 °C 的二氧化碳环境中约 1 ~ 20 个小时, 优选 2 ~

15个小时。这样的处理从尖晶石中去除了所有残留的水分并且改进了尖晶石在再充式电池中的性能。具体地说，当将采用二氧化碳处理的氢氧化锂涂敷的尖晶石在再充式电池，例如锂离子电池中用作正极时，与未处理过的尖晶石或者用 LiOH 处理再在空气中加热的尖晶石相比，这种尖晶石具有在高温下改进的耐贮性(在循环之间电池贮存的容量损失减小)，并且改进了比容而没有增大衰减(在循环过程中的容量损失)。(在本文中所说的“衰减”是指在循环过程中尖晶石的容量损失)。

本发明的另一方面是尖晶石粉末可以先采用其它氢氧化物，例如氢氧化钾 (KOH) 或者氢氧化钠 (NaOH) 或者它们的混合物代替或者连同氢氧化锂 (LiOH) 一起来处理尖晶石，再在高温下在二氧化碳气体或者空气中进行后处理。在空气或者二氧化碳中后处理氢氧化物处理过的尖晶石有利地是在约 200 ~ 700 °C 的温度下进行。当被 LiOH 涂敷的尖晶石在高温下，如约 200 ~ 450 °C 只在空气中进行的后处理会由于锂离子 (Li⁺) 扩散到该尖晶石中而有损失容量的趋势，从而形成了低容量的富锂 $Li_{1+x}Mn_2O_4$ 相。但是，如果在高温下的后处理是在代替空气的 CO₂ 中进行， LiOH 涂层在尖晶石表面上变化形成富含 Li₂CO₃ 的涂层，代替形成富锂的 $Li_{1+x}Mn_2O_4$ 相。但是，已经确定当尖晶石先用其它氢氧化物，如除氢氧化锂之外的氢氧化物，优选 NaOH 或 KOH 处理，后处理步骤可以在温度约为 200 ~ 700 °C 的空气中进行，而不损失比容。(理论上 Na⁺ 或 K⁺ 离子太大难以扩散到尖晶石结构中引起比容损失，因此已经明确用 NaOH 或 KOH 处理尖晶石是所希望的。当尖晶石先用 NaOH 或 KOH 处理并在热空气中进行后处理时，在尖晶石表面上还形成一些少量的碳酸钙。这样形成的碳酸钙被认为有助于改进尖晶石在再充式锂离子电池中的性能)。

先采用氢氧化物，例如氢氧化锂 (LiOH) 或者非锂氢氧化物，如 NaOH 或 KOH 处理，再在温度约为 200 ~ 700 °C 中的二氧化碳 (CO₂) 的惰性非活性空气中处理的尖晶石改进了尖晶石的整体性能和尖晶石在再充式电池，如锂离子电池中的耐贮性。用于处理接着采用具有所说高温的二氧化碳处理的尖晶石的优选氢氧化物选自 LiOH 、 NaOH 、

KOH、RbOH、CsOH 的碱金属氢氧化物或者碱土金属氢氧化物, 如 Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂、Ba(OH)₂ 或者过渡金属氢氧化物, 它们通过采用在处理温度下的二氧化碳进行后处理形成碳酸盐。合适的过渡金属氢氧化物的例子是 Co(OH)₂、Ni(OH)₂ 或 Zn(OH)₂。先用锂、钾或者钠的氢氧化物或者用任何上述氢氧化物或者它们的混合物处理, 再采用二氧化碳以上面所述的方式处理的尖晶石颗粒在其表面上形成碳酸盐涂层, 它是涂敷尖晶石的 0.1 ~ 2 % 重量, 优选 0.4 ~ 1.5 重量%。可以认为该碳酸盐涂层改进了尖晶石在再充式电池, 如锂离子电池中在循环之间的耐贮性。

除了氢氧化物之外, 在尖晶石上还可涂敷其它形成碳酸盐的前体, 并且在 CO₂ 或者惰性气体, 如氮气、氩和氦中进行后处理。已经确定羧酸的水溶性金属盐 (金属羧酸盐), 优选可溶性过渡金属的羧酸盐可有利地通过将尖晶石颗粒浸渍在含有金属羧酸盐的水溶液中而涂敷在锂锰氧化物尖晶石颗粒上。(过渡金属包括元素周期表的 IIIb、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII、Ib 和 IIb 族的元素。) 接着将该溶液加热从其中蒸发出水, 在尖晶石颗粒上剩下湿的金属羧酸盐涂层。再将羧酸盐涂敷的尖晶石颗粒进一步加热, 去除全部多余的水分, 在颗粒上剩下干燥的金属羧酸盐涂层。优选地是将温度约为 200 ~ 700 °C, 优选 200 ~ 400 °C, 更优选约 300 °C 的二氧化碳气体 (任选地是惰性气体如氮气、氩或者氦) 通过涂敷的尖晶石颗粒约 1 到 20 个小时。 (尽管优选在二氧化碳气体中加热, 二氧化碳气体可以用空气稀释)。在其上的羧酸盐涂层分解, 在尖晶石颗粒表面上形成金属氧化物和金属碳酸盐中的一种或者两种。可用于预处理如上所述的尖晶石颗粒的优选的可溶性金属盐包括但是不限于: 醋酸、苯甲酸、乳酸、草酸和甲酸的可溶性金属盐。具体优选的盐选自锰、镍、钴、铁、锌、银和铜的醋酸盐; 锰、钴、锌和银的苯甲酸盐; 锰、铁、银和铜的乳酸盐; 锰、镍、钴和铁的草酸盐和铜、铁、钴、镍、锰、锌和铅的甲酸盐。更优选的盐是过渡金属的醋酸盐, 如醋酸钴, 它可溶于水以生成非常有效的涂敷溶液, 尖晶石很容易浸渍在其中。已经确定与采用醋酸的碱金属盐, 如醋酸锂相比, 尖晶

石在放电状态下的 60 °C 贮存条件下，更大地减小尖晶石的不可逆容量损失是采用过渡金属的羧酸盐，如醋酸钴得到的。

当锂锰氧化物尖晶石颗粒先用上述可溶性金属的羧酸盐涂敷，再在二氧化碳或者惰性气体，如氩、氮气和氦的气氛中加热时，可看到大大降低了将尖晶石在放电状态下贮存在高温（60 °C）时的尖晶石的不可逆容量损失。用金属羧酸盐预涂尖晶石不会显著降低尖晶石在充电状态下在 60 °C 贮存时的不可逆容量损失。另一方面，包括用碱金属氢氧化物预涂尖晶石，接着在温度约 200 ~ 400 °C 的二氧化碳或者空气中加热预处理过的尖晶石的尖晶石的预处理降低了当尖晶石在充电或者放电状态下贮存时的 60 °C 贮存的尖晶石的不可逆容量损失。但是，在尖晶石用上述羧酸盐预处理，再用热二氧化碳处理时，可以更大程度地降低、甚至消除尖晶石在放电状态下的 60 °C 贮存条件下的不可逆容量损失。

尖晶石的优选处理还包括用碱金属氢氧化物，如氢氧化锂和可溶性金属的羧酸盐，如水溶性过渡金属的羧酸盐，如醋酸钴预涂尖晶石。这可以采用在同一溶液中的金属氢氧化物和金属的羧酸盐一步完成，或者采用在一种溶液中的金属氢氧化物和在另一种溶液中的金属的羧酸盐分两步完成。接着将预涂的尖晶石在在温度约为 200 ~ 700 °C，优选在约 200 ~ 400 °C 的二氧化碳（任选地在惰性气体，如氩、氮或者氦气）气体中加热。这个优选的处理在实施例 8 说明。这类尖晶石的双重预处理大大降低了不可逆的贮存损失（在 60 °C），而不管尖晶石是在充电还是在放电状态下贮存。

通过本发明方法处理过的锂锰氧化物尖晶石用于锂离子再充式电池的正极作为活性物质是特别有效的。锂离子电池的特征在于锂离子（Li⁺）在电池充电过程中从正极转移到负极，锂离子（Li⁺）在电池放电过程中从负极返回到正极。这种电池不限于但是可有利地采用碳或者石墨或者金属氧化物，如 SnO₂、SnO、SiO₂ 或 SiO 作为负极（它在充电过程中夹杂有锂离子）。这种电池的电解质包括在非质子传递有机溶剂，如含有碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）或者碳酸二甲酯

(DMC) 中的锂盐, 如 LiPF_6 。

在进行本发明优选的实施方案时, 将锂锰氧化物尖晶石研磨成粉末, 其平均粒度有利地是约 5 ~ 100 微米。再将该尖晶石粉末通过将其置于在约 200 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 高温下的惰性气体, 优选氮气或者二氧化碳气体中约 2 到 15 个小时来处理。处理尖晶石在试验室可以通过将尖晶石粉末置于平盘上并将该盘放置于管中、再通入温度约为 200 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 氮气或者二氧化碳气体通过该管方便地完成。(处理尖晶石在工业上可以通过在热气体, 如温度在约 200 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 的氮气或者二氧化碳气体逆流通过时使尖晶石粉末向下通过旋转炉的表面完成)。管和盘或者旋转炉表面如果采用可以由任何热稳定材料, 例如氧化铝 (Al_2O_3) 或者不锈钢制备, 只要它不变形或者当尖晶石在处理过程的持续阶段暴露于热气体时不与其反应。气体可以在层流或者湍流条件下通过。该管中的气压可以约为大气压, 但是也可以采用高压。在处理结束时, 在将尖晶石粉末从处理管中取出之前, 将其冷却到室温以避免再次氧化。

在进行一个优选实施方案时, 锂锰氧化物尖晶石粉末可以先通过将其浸渍在氢氧化物水溶液, 优选碱金属氢氧化物, 如氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化钾 (KOH) 或者氢氧化锂 (LiOH) 中进行处理。将尖晶石粉末浸渍在氢氧化物溶液中可以在热氢氧化物溶液或者在一般条件下进行。在浸渍在氢氧化物溶液中之后, 再将该溶液加热以从其中去除水, 在尖晶石颗粒上剩下湿的氢氧化锂涂层。接着将尖晶石颗粒在热表面上加热去除全部多余的水分, 在颗粒上剩下干燥的氢氧化物涂层。随后, 以上述方式采用温度在约 200 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 的二氧化碳 (CO_2) 气体处理氢氧化物涂层的尖晶石, 在尖晶石表面上形成碳酸盐涂层。

在进行另一个优选实施方案时, 锂锰氧化物尖晶石粉末也可以先通过将粉末混合到含有可溶性的金属羧酸盐水溶液中进行处理。(优选盐是水溶性过渡金属的羧酸盐)。再将该溶液加热蒸发出水, 在尖晶石颗粒上剩下湿的金属羧酸盐涂层。接着将羧酸盐涂层的尖晶石颗粒进一步加热, 去除全部多余的水分, 在颗粒上剩下干燥的金属羧酸盐涂层。将温度约为 200 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$, 优选约 200 $^{\circ}\text{C}$ ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 的二氧化碳(任选地是

(DMC) 中的锂盐, 如 LiPF_6 。

在进行本发明优选的实施方案时, 将锂锰氧化物尖晶石研磨成粉末, 其平均粒度有利地是约 5 ~ 100 微米。再将该尖晶石粉末通过将其置于在约 200 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 高温下的惰性气体, 优选氮气或者二氧化碳气体中约 2 到 15 个小时来处理。处理尖晶石在试验室可以通过将尖晶石粉末置于平盘上并将该盘放置于管中、再通入温度约为 200 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 氮气或者二氧化碳气体通过该管方便地完成。(处理尖晶石在工业上可以通过在热气体, 如温度在约 200 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 的氮气或者二氧化碳气体逆流通过时使尖晶石粉末向下通过旋转炉的表面完成)。管和盘或者旋转炉表面如果采用可以由任何热稳定材料, 例如氧化铝 (Al_2O_3) 或者不锈钢制备, 只要它不变形或者当尖晶石在处理过程的持续阶段暴露于热气体时不与其反应。气体可以在层流或者湍流条件下通过。该管中的气压可以约为大气压, 但是也可以采用高压。在处理结束时, 在将尖晶石粉末从处理管中取出之前, 将其冷却到室温以避免再次氧化。

在进行一个优选实施方案时, 锂锰氧化物尖晶石粉末可以先通过将其浸渍在氢氧化物水溶液, 优选碱金属氢氧化物, 如氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化钾 (KOH) 或者氢氧化锂 (LiOH) 中进行处理。将尖晶石粉末浸渍在氢氧化物溶液中可以在热氢氧化物溶液或者在一般条件下进行。在浸渍在氢氧化物溶液中之后, 再将该溶液加热以从其中去除水, 在尖晶石颗粒上剩下湿的氢氧化锂涂层。接着将尖晶石颗粒在热表面上加热去除全部多余的水分, 在颗粒上剩下干燥的氢氧化物涂层。随后, 以上述方式采用温度在约 200 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$ 的二氧化碳 (CO_2) 气体处理氢氧化物涂敷的尖晶石, 在尖晶石表面上形成碳酸盐涂层。

在进行另一个优选实施方案时, 锂锰氧化物尖晶石粉末也可以先通过将粉末混合到含有可溶性的金属羧酸盐水溶液中进行处理。(优选盐是水溶性过渡金属的羧酸盐)。再将该溶液加热蒸发出水, 在尖晶石颗粒上剩下湿的金属羧酸盐涂层。接着将羧酸盐涂敷的尖晶石颗粒进一步加热, 去除全部多余的水分, 在颗粒上剩下干燥的金属羧酸盐涂层。将温度约为 200 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$, 优选约 200 $^{\circ}\text{C}$ ~ 400 $^{\circ}\text{C}$ 的二氧化碳(任选地是

惰性气体，如氩、氮或者氮气）通过涂敷的尖晶石颗粒一段时间，优选约 1 到 20 个小时。任选地是在采用热二氧化碳或者空气之前，通过将尖晶石颗粒浸渍在含有碱金属氢氧化物和金属盐的水溶液中用尖晶石氢氧化物，如氢氧化锂和可溶性的金属羧酸盐，如醋酸钴涂敷该尖晶石颗粒。

在下面有代表性的实施例中说明本发明具体的实施方案。

实施例 1

下面的实施例说明锂锰氧化物尖晶石在热氮气气氛中的处理。

将化学通式为 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{4.2}$ 的锂锰氧化物尖晶石研磨成平均粒度为约 50 微米的粉末。将尖晶石粉末置于不锈钢平盘上，将该平盘插入直径为 4 英寸（10.2 厘米）的氧化铝（ Al_2O_3 ）管中。将温度约为 300 ~ 700 °C 的约常压下的氮气通过该管并当它通过时与尖晶石接触。在该管中尖晶石暴露于热氮气流中 5 到 15 个小时。处理结束时，在将尖晶石粉末从管中取出之前将其冷却到室温以避免再次氧化。采用热氮气处理后，分析尖晶石样品的锂、锰和氧的含量。已经确定在热氮气中处理尖晶石降低了尖晶石的氧含量并还原了锰，即降低锰的化合价。提高了尖晶石用于再充式电池中时比容。

对具有相同化学通式 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{4.2}$ 的尖晶石样品以上述方式采用氮气在列在表 1 中的不同条件下处理。未处理的尖晶石（样品 1A）列在表 1 中用于对比。处理过的和未处理过的尖晶石样品的比容（毫安·小时/克）是通过将尖晶石材料用于再充式（二次）电池来测定的。锂纽扣电池是通过用一个表 1 列出的处理过的或者未处理过的样品制成其正极来构成。在一种情况下，电池的正极是用尖晶石（60 重量%）、碳（35 重量%）和 Teflon（四氟乙烯）（5 重量%）的混合物制成。将该混合物压制并采用 167 毫克压制的混合物作为正极材料。每个纽扣电池的负极是金属锂，电解质是在等体积的碳酸亚乙酯（EC）和碳酸二甲酯（DMC）溶剂中的 1 摩尔 LiPF_6 （六氟磷酸锂）。对每个所制备的纽扣电池进行循环（充电/放电）试验，其中该电池在 4.3 伏和 3.0

伏之间以 0.5 毫安/cm² 的电流密度循环。如表 1 所示，在每一种情况下，氮气处理过的尖晶石的比容超过了未处理的尖晶石（样品 1A）。（表 1 所示的尖晶石比容是 5 次循环的平均值）。

表 1

<u>样品</u>	<u>采用 N₂ 的尖晶石处理条件</u>	<u>尖晶石容量, 毫安/克</u> (5 次循环的平均值)
1A	没有 N ₂ 的处理	108
1B	N ₂ @600 °C 处理 5 个小时	117
1C	N ₂ @650 °C 处理 5 个小时	118
1D	N ₂ @650 °C 处理 10 个小时	118
1E	N ₂ @650 °C 处理 24 个小时	110

实施例 2

下面的实施例说明在热二氧化碳气体中处理锂锰氧化物尖晶石。

将化学通式为 Li_{1.05}Mn₂O_{4.2} 的尖晶石研磨成平均粒度为约 50 微米的粉末。将该尖晶石粉末放置于不锈钢平盘中，将其插入直径为 4 英寸（10.2 厘米）的氧化铝（Al₂O₃）管中。将温度为 200 ~ 700 °C 约常压下的二氧化碳通过该管并当它通过时与尖晶石接触。二氧化碳的流速为约 1 升/分钟。在该管中尖晶石暴露于热二氧化碳气流中 2 到 15 个小时。处理结束时，在将尖晶石从管中取出之前将其冷却到室温以避免再次氧化。已经确定在热二氧化碳中处理尖晶石降低了锰的化合价。提高了尖晶石用在再充式电池中时的比容。还确定用二氧化碳的处理提高了尖晶石在高温下的耐贮性（在贮存时减少容量损失）。

对具有相同化学通式 Li_{1.05}Mn₂O_{4.2} 的尖晶石样品以上述方式采用二氧化碳在列在表 2 中的不同条件下处理。未处理的尖晶石（样品 2A）列在表 2 中用于对比。处理过的和未处理过的尖晶石样品的比容（毫安 - 小时/克）是通过将尖晶石材料用于再充式（二次）电池测定的。锂纽扣电池是通过用一个表 2 列出的处理过的或者未处理过的样品制成其正极来构成。在一种情况下，电池的正极是用尖晶石（60 重量%）、碳（35 重量%）和 Teflon（四氟乙烯）（5 重量%）的混合物制成。

将该混合物压制并采用 167 毫克压制的混合物作为正极材料。每个钮扣电池的负极是金属锂，电解质是在等体积碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 溶剂中的 1 摩尔 LiPF₆ (六氟磷酸锂)。对每个所制备的钮扣电池进行循环 (充电/放电) 试验，其中该电池在 4.3 伏和 3.0 伏之间以 0.5 毫安/cm² 的电流密度循环。

如表 2 中所示，在每一种情况下，二氧化碳处理过的尖晶石的比容超过了未处理的尖晶石 (样品 2A)。（表 2 所示的尖晶石的比容是 5 次循环的平均值）。再如表 2 所示，二氧化碳处理过的尖晶石的耐贮性超过未处理的尖晶石，即二氧化碳处理过的尖晶石比未处理过的尖晶石在电池在高温下贮存时减小了容量损失。（耐贮性数据是由含有石墨或者 (在电池放电时被锂化的) 碳负极、处理过的或者未处理过的尖晶石正极和在等体积的碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 有机溶剂中的 LiPF₆ 的电解质的锂钮扣电池测定的。这些电池在充电/放电循环之间在 60 °C 贮存一周。）具体地说，当如上所述采用热二氧化碳处理尖晶石时，尖晶石在锂电池中在 60 °C 贮存一周之后的容量损失从 19 % 减小到 8 %。不管电池是在放电之前还是在充电/放电循环之间的任何时候贮存，耐贮性都得到了提高。

表 2

样品	采用 CO ₂ 的 尖晶石处理条件	尖晶石容量， 毫安·小时/克		在 60 °C 一周后 尖晶石的容量 (5 次循环的平均值) 损失(%)
		在 60 °C 一周后 尖晶石的容量	损失(%)	
2A	没有 CO ₂ 处理	109.5	19 %	
2B	CO ₂ @400 °C 处理 15 个小时	117.5	没有测定	
2C	CO ₂ @500 °C 处理 15 个小时	115	没有测定	
2D	CO ₂ @600 °C 处理 2 个小时	119	没有测定	
2E	CO ₂ @600 °C 处理 15 个小时	115	7.7 %	

实施例 3

下面的实施例说明在用氢氧化锂处理后再用热二氧化碳气体处理尖晶石。

将化学通式为 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{4.2}$ 的尖晶石研磨成平均粒度为 50 微米的粉末。将尖晶石粉末的样品在常规条件下的氢氧化锂 (LiOH) 溶液中搅拌。将该混合物搅拌几分钟直至尖晶石粉末被氢氧化锂溶液饱和。尖晶石与溶液中氢氧化锂的摩尔比例为 0.09。接着将该溶液加热，从溶液中去除水，在尖晶石颗粒上剩下湿的氢氧化锂涂层。再将尖晶石颗粒在热平板上加热去除全部多余的水分，在该颗粒上剩下干燥的氢氧化锂涂层。将干燥的氢氧化锂涂层的尖晶石粉末放置于不锈钢平盘中，将其插入直径为 4 英寸 (10.2 厘米) 的氧化铝 (Al_2O_3) 管中。将温度为 200 ~ 600 °C 约常压下的二氧化碳通过该管并当它通过时与尖晶石接触。二氧化碳的流速为约 1 升/分钟。该管中的尖晶石暴露于热二氧化碳气流中 2 到 15 个小时。处理结束时，在将尖晶石从管中取出之前将其冷却到室温以避免再次氧化。

对比样品 (样品 3A - 表 3) 的制备是将具有与上述相同的化学通式和相同的平均粒度的尖晶石粉末浸渍在 370 °C 的氢氧化锂溶液中 20 个小时来用氢氧化锂涂层尖晶石颗粒。该样品基本上没有用二氧化碳处理，但是相反接着在温度约为 200 ~ 450 °C 的炉中在空气中加热约 20 个小时以去除所有残留在尖晶石中的水分。第二个对比样品 (样品 4A - 表 4) 是采用未处理的尖晶石粉末制备，所说的尖晶石具有与上述相同的化学通式和相同的平均粒度，它没有用氢氧化物，也没有用二氧化碳或者其它物质进行后处理。

另一种样品 (样品 3B - 表 3) 的制备是先采用氢氧化锂以上述方法涂层具有上述化学通式 (平均粒度为 50 微米) 尖晶石粉末，制成氢氧化锂涂层的尖晶石粉末，再将氢氧化锂涂层的尖晶石在 300 °C 的二氧化碳气体中加热 15 个小时。另一个样品 (样品 3C) 的制备是先采用氢氧化锂以上述方式涂层尖晶石粉末，制成氢氧化锂涂层的尖晶石，再将氢氧化锂涂层的尖晶石在 400 °C 的二氧化碳气体中加热 15 个小时。

样品的比容 (毫安·小时/克)、耐贮性 (在 60 °C 贮存的容量损失) 和衰减 (容量损失、毫安·小时/克，50 次循环的循环平均值) 是采用尖晶石材料在再充式电池中测定的。锂纽扣电池是通过采用上述所说的

样品形成其正极构成的。在每一种情况下，电池的正极是用尖晶石（60重量%）、碳（35重量%）和Teflon（四氟乙烯）（5重量%）的混合物制成。将该混合物压制并采用167毫克压制的混合物作为正极材料。每个纽扣电池的负极是金属锂，电解质是在等体积碳酸亚乙酯（EC）和碳酸二甲酯（DMC）溶剂中的1摩尔LiPF₆（六氟磷酸锂）。对每个所制备的纽扣电池进行循环（充电/放电）试验，其中该电池在4.3伏和3.0伏之间以0.5毫安/cm²的电流密度循环。如表3所示，接着用二氧化碳处理的氢氧化锂涂敷的尖晶石（样品3B和3C）的比容超过了没有进行二氧化碳处理的氢氧化锂涂敷的尖晶石（样品3A）的比容，衰减基本上没有变化。再如表3所示，二氧化碳处理过的氢氧化锂涂敷的尖晶石（样品3B和3C）的耐贮性（电池在60℃贮存过程中容量损失减小）超过了没有进行二氧化碳处理的氢氧化锂涂敷的尖晶石（样品3A）的耐贮性。

数据是通过将二氧化碳处理过的氢氧化锂涂敷尖晶石（样品3B和3C）和氢氧化锂涂敷的尖晶石（样品3A）的性能与用于同样类型的上述再充式电池中的未处理尖晶石（样品4A-表4）的进行对比得到的。（即，在上述电池中用没有采用任何物质进行后处理的尖晶石（样品4A）代替处理过的尖晶石）。表示在表3和4的数据对比说明：采用氢氧化锂涂敷的尖晶石（样品3A）的电池的耐贮性超过了未处理的尖晶石（样品4A）的耐贮性，但是其代价是降低了氢氧化锂涂敷的尖晶石（样品3A）与未处理的尖晶石（样品4A）相比的比容。但是，采用二氧化碳处理过的氢氧化锂涂敷的尖晶石（样品3B和3C）的电池与采用未处理的尖晶石（样品4A）的电池相比在耐贮性和尖晶石比容方面都得以提高。（在样品3A、3B、3C和4A的衰减方面基本上没有变化）。

剩下干燥的氢氧化物涂层。将干燥的氢氧化物涂敷的尖晶石粉末放置于不锈钢平盘中，将其插入直径为 4 英寸（10.2 厘米）的氧化铝（ Al_2O_3 ）管中。将温度约为 200 ~ 450 °C 约常压下的二氧化碳通过该管并当它通过时与尖晶石接触。（二氧化碳气体的温度当与尖晶石颗粒接触时可以为 200 ~ 700 °C）。二氧化碳的流速为约 1 升/分钟。在该管中的尖晶石暴露于热二氧化碳气流中 15 到 20 个小时。（尖晶石与热二氧化碳接触约 1 到 20 个小时是有利的）。处理结束时，在将尖晶石从管中取出之前将其冷却到室温以避免再次氧化。将用 NaOH 处理、再用 CO_2 处理的尖晶石作为样品 5B（表 5），将用 KOH 处理、再用 CO_2 处理的尖晶石作为样品 5C。

对比样品（5A - 表 5）的制备是将具有与上述相同的化学通式和相同平均粒度的尖晶石粉末浸渍在常规条件下的氢氧化锂溶液中来用氢氧化锂涂敷尖晶石颗粒，并将该溶液加热蒸发出水，在颗粒上剩下湿的氢氧化锂涂层。接着将该样品采用热二氧化碳在上述条件下处理。

尖晶石样品 5A - 5C 的性能数据是在如实施例 3 所述构成的再充式电池中获得的。从表 5 看出 NaOH 或 KOH 涂敷的尖晶石与 LiOH 涂敷的尖晶石在降低在 60 °C 储存的不可逆容量损失方面效果一样或者更好，而在衰减方面没有差别，并且与 LiOH 涂敷的尖晶石相比仅稍微降低了比容（< 5 %）。

表 5

样品	涂敷尖晶石 的氢氧化物	尖晶石容量， (毫安 - 小时/ 克)(首次循环)	尖晶石容量损 失(%) (在 60 °C 储存 1 周之 后)	衰减，毫安 - 小时/克(50 次 循环的平均 值)
5A	LiOH	127.3	12.3	0.1
5B	NaOH	123	11.8	0.12
5C	KOH	122	10.2	0.13

备注：

¹ 在氢氧化物处理之后，所有的尖晶石在温度约为 200 ~ 450 °C 的同

表 3

样品	LiOH 涂敷的尖晶石的处理	尖晶石容量, 毫安 - 小时 / 克 (5 次循环的平均值)	尖晶石容量损失 (%) (在 60 °C 贮存 2 周之后)	衰减, 毫安 - 小时 / 克 (50 次循环的平均值)
3A	没有 CO_2 处理 (在空气中加热) ¹	100	20%	0.12
3B	在 300 °C 的 CO_2 中 15 个小时	115.5	14%	0.13
3C	在 400 °C 的 CO_2 中 15 个小时	116.0	15%	0.15

备注:

¹ 尖晶石样品 3A、3B 和 3C 先用氢氧化锂 (LiOH) 涂敷。将样品 3A 在用 LiOH 处理之后在 200 ~ 450 °C 的空气中加热。样品 3B 和 3C 接着再用二氧化碳 (CO_2) 在所示的条件下处理。

表 4

样品	LiOH 涂敷的尖晶石的处理	尖晶石容量, 毫安 - 小时 / 克 (5 次循环的平均值)	尖晶石容量损失 (%) (在 60 °C 贮存 2 周之后)	衰减, 毫安 - 小时 / 克 (50 次循环的平均值)
4A	没有处理	100	40%	0.13

实施例 4

下面的实施例说明用氢氧化钠或者氢氧化钾处理尖晶石之后用热二氧化碳处理：将化学通式为 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{4.2}$ 的尖晶石研磨成平均粒度为 50 微米的粉末。将尖晶石粉末样品在常规条件下在氢氧化钠 (NaOH) 或者氢氧化钾 (KOH) 溶液中搅拌，使尖晶石粉末被氢氧化物溶液饱和。在溶液中尖晶石与氢氧化物的摩尔比例为 0.09。接着将该溶液加热，从溶液中蒸发出水，在尖晶石颗粒上剩下湿的氢氧化物涂层。再将尖晶石颗粒在热平板上加热去除全部多余水分，在该颗粒上

样温度下的二氧化碳中处理 20 个小时。

实施例 5

下面的实施例说明用氢氧化钠或者氢氧化钾处理尖晶石之后用热空气处理：

将化学通式为 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{4.2}$ 的尖晶石研磨成平均粒度为 50 微米的粉末。将尖晶石粉末样品在常规条件下在氢氧化钠（NaOH）或者氢氧化钾（KOH）溶液中搅拌几分钟，使尖晶石备氢氧化物溶液饱和。溶液中的尖晶石与氢氧化物的摩尔比例为 0.09。接着将该溶液加热，从溶液中蒸发水，在尖晶石颗粒上剩下湿的氢氧化物涂层。再将尖晶石颗粒在热平板上加热去除全部多余的水分，在该颗粒上剩下干燥的氢氧化物涂层。将干燥的氢氧化物涂敷的尖晶石粉末放置于氧化铝坩埚中并在温度为 200 ~ 450 ℃ 约常压下的空气中加热约 20 个小时。用 NaOH 处理过的（在空气中）热尖晶石为样品 6B（表 6），用 KOH 处理过的（在空气中）热尖晶石为样品 6C。

对比样品（6A 在表 6 中）的制备是将具有与上述相同化学通式和相同平均粒度的尖晶石粉末浸渍在常规条件下的氢氧化锂溶液中，使氢氧化锂涂敷尖晶石颗粒，并将其加热从溶液中蒸发水，在颗粒上剩下湿的氢氧化锂涂层。将该样品在温度约为 200 ~ 450 ℃ 的空气中处理约 20 个小时。（空气的温度当与尖晶石接触时可以为 200 ~ 700 ℃）。

尖晶石样品 6A - 6C 的性能数据是在如实施例 3 所述构成的再充式电池中获得的。性能数据列于表 6。从表 6 看出空气加热的 NaOH 或 KOH 涂敷的尖晶石比空气加热的 LiOH 涂敷的尖晶石具有更高的容量。而且，NaOH 或 KOH 涂敷的尖晶石与 LiOH 涂敷的尖晶石相比在降低 60 ℃ 贮存的不可逆容量损失方面效果一样或者更加良好。衰减的程度，即 50 次循环的平均容量损失保持基本一致，而与用于处理尖晶石的氢氧化物无关。

表 6

样品	涂敷尖晶石 的氢氧化物	尖晶石容量， (毫安·小时/	尖晶石容量损 失(%) (在 60 小时)	衰减，毫安· 小时/克(50 次)
----	----------------	-------------------	-----------------------------	----------------------

<u>类型¹</u>	<u>克)(首次循环)</u>	<u>℃贮存 1 周之</u>	<u>循环的平均</u>
		<u>后)</u>	<u>值)</u>
6A LiOH	116	14	0.1
6B NaOH	121	11	0.13
6C KOH	124	9	0.13

备注:

¹ 在氢氧化物处理之后, 所有的尖晶石在温度为 200 ~ 450 ℃的同样温度下的空气中处理 20 个小时。

实施例 7

下面的实施例说明用醋酸锂或者醋酸钴处理尖晶石之后用热二氧化碳碳处理:

将化学通式为 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_{4.2}$ 的尖晶石研磨成平均粒度为 50 微米的粉末。将一个尖晶石粉末样品在常规条件下在醋酸钴溶液中搅拌使尖晶石粉末被醋酸盐溶液饱和。将另一个尖晶石粉末样品在醋酸锂溶液中以类似方式在常规条件下搅拌以饱和尖晶石。溶液中的尖晶石与醋酸盐的摩尔比例为 0.09。接着将该溶液加热, 从溶液中蒸发出水, 在尖晶石颗粒上剩下湿的醋酸盐涂层。再将尖晶石颗粒在热平板上加热去除全部多余的水分, 在该颗粒上剩下干燥的醋酸盐涂层。将干燥的醋酸盐涂层的尖晶石粉末放置于不锈钢平盘中, 将其插入直径为 4 英寸 (10.2 厘米) 的氧化铝 (Al_2O_3) 管中。将温度约为 200 ~ 450 ℃的约常压下的二氧化碳气体通过该管并当它通过时与醋酸盐涂层的尖晶石颗粒接触。(二氧化碳气体的温度当与尖晶石颗粒接触时可以为 200 ~ 700 ℃)。二氧化碳的流速为约 1 升/分钟。在该管中的尖晶石暴露于热二氧化碳气流中 15 到 20 个小时。(尖晶石与热二氧化碳接触约 1 到 20 个小时是有利的)。处理结束时, 在将尖晶石从管中取出之前将其冷却到室温以避免再次氧化。将接着用 CO_2 处理的醋酸钴处理的尖晶石作为样品 7B(表 7), 将接着用 CO_2 处理的醋酸锂处理的尖晶石作为样品 7C。

对比样品 (7A 在表 7) 的制备是将具有与上述相同化学通式和相同平均粒度的尖晶石粉末在常规条件下浸渍在氢氧化锂溶液中来用氢

氧化锂涂敷尖晶石颗粒，并将该溶液加热蒸发出的水，在颗粒上剩下湿的氢氧化锂涂层。接着将该样品采用热的二氧化碳在上述条件下处理。

表 7

样品	氢氧化物涂敷尖晶石的 类型 ¹	尖晶石容量损失	
		(%) (在 60 °C 充电贮存一周之后)	(%) (在 60 °C 放电贮存 1 周之后)
5A	LiOH	10.7	12.9
5B	醋酸钴	18.8	0.0
5C	醋酸锂	12.5	13.5

备注：

¹所有的尖晶石接着都采用热的二氧化碳处理。

实施例 8

下面的实施例说明用醋酸钴、再用氢氧化锂处理尖晶石之后用热二氧化碳处理：

将化学通式为 $Li_{1.05}Mn_2O_{4.2}$ 的尖晶石研磨成平均粒度为 50 微米的粉末。将尖晶石粉末样品在常规条件下在醋酸钴溶液中搅拌使尖晶石粉末被醋酸盐溶液饱和。将 LiOH 溶液加入尖晶石/醋酸钴溶液中并搅拌该溶液。在每种溶液中尖晶石与 Co 和 Li 的摩尔比例分别为 0.95 和 0.92。接着将该溶液加热，从溶液中蒸发出水，在尖晶石颗粒上剩下湿的醋酸盐涂层。再将尖晶石颗粒在热平板上加热去除全部多余的水分，在该颗粒上剩下干燥的醋酸盐涂层。将干燥的醋酸盐涂敷的尖晶石粉末放置于不锈钢平盘上，将其插入直径为 4 英寸（10.2 厘米）的氧化铝（ Al_2O_3 ）管中。将温度约为 200 ~ 450 °C 的约常压下的二氧化碳气体通过该管并当它通过时与氢氧化锂涂敷的尖晶石颗粒接触。（二氧化碳气体的温度当与尖晶石颗粒接触时可以为 200 ~ 700 °C）。二氧化碳的流速为约 1 升/分钟。在该管中的尖晶石暴露于热二氧化碳气流中 15 到 20 个小时。（尖晶石与热二氧化碳接触约 1 到 20 个小时是有利的）。在二氧化碳处理结束时，将流动的气体变成零级干燥的空气，并将尖晶石进一步在约 200 °C 到 450 °C 的温度下再处理 20 个小时。干燥空气加

热步骤之后，将尖晶石冷却到室温。将醋酸钴和 LiOH 处理、再用 CO₂ 和空气处理的尖晶石作为样品 8C (表 8)。

两个对比样品 (8A 和 8B 在表 8) 如下制备。样品 8A 的制备是将具有与上述相同的化学通式和相同的平均粒度的尖晶石粉末在常规条件下浸渍在氢氧化锂溶液中，用氢氧化锂涂敷尖晶石颗粒，并将该溶液加热蒸发出的水，在颗粒上剩下湿的氢氧化锂涂层。接着将该样品采用热二氧化碳在上述条件下处理。样品 8B 采用在实施例 7 中对样品 7B 所述的步骤进行，其中尖晶石粉末先用醋酸钴溶液处理，再用二氧化碳处理。

表 8

样品	涂敷尖晶石 的氢氧化物	尖晶石容量损失	
		(%)(在 60 °C 充电贮 存一周之后)	(%)(在 60 °C 放电贮 存 1 周之后)
8A	LiOH	10.7	12.9
8B	醋酸钴	18.8	0.0
8C	加上 LiOH	7.0	7.1

备注：

¹所有的尖晶石接着都采用热的二氧化碳处理。

尽管本发明参考具体的实施方案来说明，但是应该认为其它方案是可行的而不超出本发明的范围。因此，本发明并不限于本文所述的实施方案，其只用权利要求书来限定。